

PAT-NO: JP408259256A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08259256 A

TITLE: HIGH SILICA CONTAINING GLASS AND ITS PRODUCTION AS
WELL
AS LIGHT TRANSPARENT FILTER

PUBN-DATE: October 8, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------------|---------|
| DANIELSON, PAUL S | N/A |
| HULTMAN, SHERYL L | N/A |
| WOLCOTT, CHRISTINE C | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------|---------|
| CORNING INC | N/A |

APPL-NO: JP08062622

APPL-DATE: March 19, 1996

INT-CL (IPC): C03C003/06, C03B008/00 , G02B001/04 , G02B005/20 , G02B005/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To satisfy the requirement for purely blue glass used in color filter applications of high silica-contg. glass.

SOLUTION: This glass contains the oxide of cobalt and aluminum as well as at least one oxide selected from the group consisting of calcium, strontium,

barium and potassium as the essential components of individual amts. smaller than 1 wt.%. The cobalt mainly exists together with oxygen in a tetrahedral configuration.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259256

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------|--------|
| C 0 3 C | 3/06 | | C 0 3 C | 3/06 |
| C 0 3 B | 8/00 | | C 0 3 B | 8/00 |
| G 0 2 B | 1/04 | | G 0 2 B | 1/04 |
| | 5/20 | | | 5/20 |
| | 5/22 | | | 5/22 |

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平8-62622 | (71)出願人 | 390037903 コーニング インコーポレイテッド CORNING INCORPORATE D アメリカ合衆国 ニューヨーク州 コーニ ング (番地なし) |
| (22)出願日 | 平成8年(1996)3月19日 | (72)発明者 | ポール ステファン ダニエルソン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング ウォール ストリート 269 |
| (31)優先権主張番号 | 4 0 7 1 2 6 | (74)代理人 | 弁理士 柳田 征史 (外1名) |
| (32)優先日 | 1995年3月20日 | | |
| (33)優先権主張国 | 米国 (U S) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高シリカ含有ガラスおよびその製造方法並びにそれから形成した光透過フィルタ

(57)【要約】

【課題】 高シリカ含有ガラスにおいて、色フィルタ用途に使用するより純粋な青色のガラスの必要性を満たす。

【解決手段】 1重量%よりも少ない個々の量の必須成分として、コバルトおよびアルミニウムの酸化物、並びにカルシウムとストロンチウムとバリウムとカリウムとからなる群より選択される少なくとも1種類の酸化物を含有する。コバルトは酸素と共に四面体配位中に主に存在する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透過光により青色を呈する高シリカ含有ガラスであって、1重量%よりも少ない個々の量の必須成分として、コバルトおよびアルミニウムの酸化物、並びにカルシウムとストロンチウムとバリウムとカリウムとからなる群より選択される少なくとも1種類の金属の酸化物を含有し、前記コバルトが酸素と共に四面体配位中に主に存在することを特徴とする高シリカ含有ガラス。

【請求項2】 重量パーセントで、少なくとも約0.014 %の Co_2O_3 、少なくとも約0.1 %の Al_2O_3 、および、 CaO と SrO と BaO と K_2O とからなる群より選択される酸化物の合計を少なくとも約0.4 %含有することを特徴とする請求項1記載の高シリカ含有ガラス。

【請求項3】 酸化物基準の重量パーセントで分析して、約0.014 - 0.24%の Co_2O_3 、約0.1 - 0.3 %の Al_2O_3 、 CaO と SrO と BaO と K_2O とからなる群より選択される酸化物の合計を約0.4 - 1%、および少なくとも95%のシリカを含有することを特徴とする請求項1記載の高シリカ含有ガラス。

【請求項4】 コバルト、アルミニウム、およびカルシウムの酸化物を含有することを特徴とする請求項2記載の高シリカ含有ガラス。

【請求項5】 1mmの厚さのときに、450 nmで少なくとも68%であり、580 nmで50%より小さく、650 nmで55%より小さい光透過率を有することを特徴とする請求項1記載の高シリカ含有ガラス。

【請求項6】 約50-85%の視感透過率(Yc)を有し、C. I. E. 測色グラフにおいて、色座標を(x, y)で示したときに、点(0.2700, 0.2640)と点(0.3050, 0.3100)とを結ぶ線よりy色座標値が上にあるようなxおよびy色座標を有することを特徴とする請求項1記載の高シリカ含有ガラス。

【請求項7】 高シリカ含有ガラスから形成した光透過フィルタであって、前記高シリカ含有ガラスの少なくとも一部が、必須の添加剤として、コバルトおよびアルミニウムの酸化物、並びに、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびカリウムからなる群より選択される金属の酸化物少なくとも1種類を含有し、前記フィルタが、1mmの厚さのときに、450 nmで少なくとも68%であり、580 nmで50%より小さく、650 nmで55%より小さい光透過率を有することを特徴とするフィルタ。

【請求項8】 約50-85%の視感透過率(Yc)を有することを特徴とする請求項7記載のフィルタ。

【請求項9】 前記高シリカ含有ガラスが、酸化物基準の重量パーセントで、約0.014 - 0.24%の Co_2O_3 、約0.1 - 0.3 %の Al_2O_3 、 CaO と SrO と BaO と K_2O とからなる群より選択される酸化物の合計を約0.4 - 1%、および少なくとも95%のシリカを含有する

ことを特徴とする請求項8記載のフィルタ。

【請求項10】 1.0 - 1.5 mmの壁厚を有する管状体または中空体の形態にあることを特徴とする請求項7記載のフィルタ。

【請求項11】 透過光により青色を呈する高シリカ含有ガラスを製造する方法であって、

(i) 多孔性の高シリカ含有ガラスを、酸化コバルト、酸化アルミニウム、および酸化カルシウムと酸化ストロンチウムと酸化バリウムと酸化カリウムとからなる群より選択される少なくとも1種類の酸化物の添加剤酸化物前駆体の溶液に含浸し、

(ii) 該含浸した多孔性の高シリカ含有ガラスを固体の非多孔性青色ガラスに熱的に固結する、各工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項12】 前記添加剤酸化物前駆体の溶液が、少なくとも約0.01Mの $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 、少なくとも約0.1 Mの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ と、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ と、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と、 KNO_3 とからなる群より選択される少なくとも約0.2 Mの硝酸塩の濃度で硝酸塩酸化物前駆体を含有する硝酸塩溶液であることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項13】 前記添加剤酸化物前駆体が、各々1モルの硝酸コバルトに関して、約0.8 - 10モルの硝酸アルミニウムおよびカルシウムとバリウムとストロンチウムとカリウムとの硝酸塩の合計約1 - 20モルを提供するモル比で存在する硝酸塩であることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項14】 前記添加剤酸化物前駆体の溶液が、弱硝酸溶液であることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項15】 前記含浸した多孔性の高シリカ含有ガラスが酸化雰囲気中で熱的に固結されることを特徴とする請求項11記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光フィルタに関して、より詳しくは、そのようなフィルタの製造に使用するドーピングされた高シリカ含有ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】高シリカ含有ガラスは、多孔性状態から固結(consolidated)され、添加剤を除いて、少なくとも約94%のシリカを含有するガラスである。このようなガラスは、再構成96%シリカガラスとも呼ばれ、高温での軟化に抵抗する能力においては熔融シリカに似ている。多くの用途に関して、高シリカ含有ガラスが約 $7-14 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の熱膨張係数(CTE)を有するという事実に関心が寄せられている。この特性により、高シリカ含有ガラスが熱衝撃に対する抵抗を有するようになる。

【0003】このようなガラスの製造は、最初に米国特

許第2,215,039号および同第2,286,275号(フッド等)に開示された。これらの特許に記載されているように、そのようなガラスは、前駆体の相分離可能なホウケイ酸塩ガラスとして溶融されている。次いで、このガラスには熱処理が施されて、当該ガラスがシリカの豊富なマトリックス相およびホウ酸塩の豊富な第2相に分離される。この第2相は、容易に溶けやすく、硝酸のような鉱酸の溶液により除去され得る。残留している多孔性ガラスマトリックスは大部分がシリカである。次いで、このマトリックスを熱により固結して、容量の小さい、少なくとも94%のシリカを含有する非多孔性の透明ガラスを製造してもよい。

【0004】続いて、多孔性高シリカ含有ガラスを、異なる様々な金属塩を含有する溶液に含浸させられることが分かった。これらの塩は、固結中に酸化物に転化し、変性ガラスを形成する。このような方法による着色ガラスの製造が、米国特許第2,303,756号、同第2,340,013号および同第2,355,746号(ノードバーグ等)に教示されている。報告されている色の中に、酸化クロムを添加することにより得られた黄緑がある。

【0005】これらの工程の最初の開発に続いて発行された特許により、得られる色と強度の範囲が拡張された。例えば、米国特許第3,188,217号(エルマー等)では、鉄、ニッケルおよびアルミニウムの酸化物の組合せを高シリカ含有ガラスに加えることにより琥珀色の色補正フィルタを製造しており、一方、米国特許第3,188,218号(エルマー等)では、高シリカ含有ガラス中に Co_2O_3 、 P_2O_5 およびアルカリ金属酸化物の組合せを加えることにより青色色補正フィルタを提供している。

【0006】米国特許第3,258,631号および同第3,399,043号(エルマー等)には、外側または外部表面のみから多孔性ガラス管を選択的に含浸することが記載されている。米国特許第4,073,579号(ディーグ等)では、眼鏡用レンズ上に多孔性表面層を形成し、それらの層に様々な着色剤を含浸して着色レンズを製造しているが、色と着色剤との結付きはない。

【0007】上述した着色剤や他の多くの着色剤を用いて、従来の溶融工程により着色ガラスが製造されているが、溶融ガラスが呈する色は、ガラス溶融物の酸化状態、着色剤と溶融ガラスの他の成分との間の相互作用のような要因に依存して、再構成ガラスの色とは実質的に異なるかもしれない。例えば、W. A. ウェイルによる文献「着色ガラス」(1959)には、様々なクロム、コバルト、銅、鉄、ネオジム、硫黄、チタンおよび/またはバナジウムの化合物を使用して青色ガラスを製造することが記載されている。この文献の第XII章の168-196頁には、特にガラスの着色にコバルトを使用することが記載されている。

【0008】最近、自動車の外部照明のために控え目の青色を有するガラスを提供することが望ましくなってきた

ている。しかしながら、メタルハライドランプの到来に関して、ランプの外被に使用されるガラスは今では、著しく高い実用温度に耐えなければならない。このように、通常のランプ用ガラスを使用することができなくなってしまった。その結果、特に前述した青色を呈する屈折高シリカ含有ガラスが要望されている。

【0009】この要望に対処するのに、多孔性高シリカ含有ガラス用のドーパ剤としてコバルトを使用することを最初に検討した。残念ながら、藤色、桃色または紫色と同種の色を呈した多孔性高シリカ含有ガラスを固結する際に、ガラスの中央が赤色や青色になった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の基本的な目的は、色フィルタ用途に使用するより純粋な青色のガラスの必要性を満たす高シリカ含有ガラスを提供することにある。本発明の別の目的は、高シリカ含有ガラスに所望の色を呈色させる確かな方法を提供することにある。

【0011】

20 【課題を解決するための手段】本発明は主に、透過光の純度が改良された青色を呈する高シリカ含有ガラスを提供する。酸化コバルトおよびある他の金属の化合物、具体的には、アルミニウム塩およびカルシウム、カリウム、バリウムおよび/またはストロンチウムの塩を添加した多孔性高シリカ含有ガラスがより純粋な青色を呈し、コバルト化合物のみを添加した多孔性高シリカ含有ガラスよりも良好な透過特性を有することが分かった。明らかに、これら特別な金属イオンを適性なレベルで選択すると、酸素を含む2価のコバルトイオンの四面体配位により、多量の桃色がかった紫色の八面体コバルトが存在する場合よりも純粋な青色が確実に得られる。

30 【0012】本発明はまた、高シリカ含有ガラスより形成された光透過フィルタであって、このガラスの少なくとも一部が、必須の添加剤として、コバルトと、アルミニウムと、カルシウム、カリウム、バリウムおよびストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種類の他の金属との酸化物を含有する光透過フィルタを提供する。このフィルタは、緑の波長(580 nm)または赤の波長(650 nm)よりも450 nmにおいて光をより多く透過させるので、透過光により青色を呈する。

40 【0013】特定の実施例において、フィルタは、1.0-1.5 mmの壁厚を有し、添加剤として、コバルトと、アルミニウムと、カルシウム、カリウム、バリウムおよび/またはストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種類の他の金属との酸化物を含有する高シリカ含有ガラスからなる、管状体または中空体である。

50 【0014】本発明はさらに、青色の高シリカ含有ガラスを製造する方法であって、多孔性高シリカ含有ガラスを添加剤酸化物前駆体の溶液に含浸させ、含浸多孔性ガラスを固体の不浸透性ガラスに熱的に固結する方法を提

供する。この方法は、多孔性ガラスを、少なくとも0.01 Mの硝酸コバルトと、0.1 Mの硝酸アルミニウムと、Ca、K、BaおよびSrからなる群より選択される金属の0.2 Mの硝酸塩とに相当する比率の金属硝酸塩のような金属酸化物前駆体を含有する塩水溶液に含浸させることにより特徴付けられている。好ましくは、硝酸溶液中の金属硝酸塩を使用し、含浸ガラスを酸化雰囲気内で固結させる。この酸化雰囲気は、空気また酸素の気流であってもよい。

【0015】本発明によると、少なくとも3種類のドーブ剤（コバルト含有ドーブ剤およびアルミニウム含有ドーブ剤を必ず含む）の組合せを、ドーピングされる多孔性高シリカ含有ガラスに透明な青色を呈色させるのに用いる。硝酸コバルトおよび硝酸アルミニウムのみで高シリカ含有ガラスをドーピングすると、良好な透明性を有するガラス、すなわち、コバルトのみを添加したガラスよりも散乱が少なく、透過率が高いガラスが得られる。しかしながら、得られたガラスは、純粋な溶融シリカガラス中の四面体コバルトに色中心を生じると考えられていた所望の純粋な青色を呈するというよりもむしろ、紫色を呈する傾向にある。

【0016】本発明は、コバルトおよびアルミニウムとともに、1種類以上の追加の共ドーブ剤（co-dopants）を用いて、ガラスの青色を紫色から所望の範囲に移行させることによりこの問題を解決した。これらの共ドーブ剤は、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびカリウムからなる群より選択され、より純粋な青いコバルト色を好むのに最もうまくいった共ドーブ剤はカルシウムである。

【0017】本発明による含浸に適した多孔性高シリカ含有ガラスは、実質的にいかなる供給源から生成されたものでもよいが、好ましくは、米国特許第2,303,756号に記載された方法により調製されたものである。この技術には、選択したホウケイ酸塩ガラスから得た親ガラス品を最初に溶融し、次いでこのガラス品を熱処理してガラスを2相に分離させる工程が含まれている。これらの相のうち的一方は、溶解性成分から実質的になる。

【0018】次に、この相分離品を希釈硝酸により浸出させて溶解相を除去し、多孔性高シリカ含有構造体を得る。この構造体を、これに続く、所望の金属着色剤の塩または他の溶解性化合物を含有する溶液による含浸に備えて濯ぐ。

【0019】含浸は、着色剤の化合物のいかなる適切な懸濁液または溶液を用いて行なっても差支えないが、好ましくは、塩水溶液を用いて行なう。特に好ましい方法において、多孔性ガラス品を、所望の金属の硝酸塩を含有する希釈酸性塩水溶液中に浸す。この溶液中の金属濃度は、最終ガラスに望ましい色のレベルを達成するように選択される。

【0020】含浸に続いて、ガラス構造体を乾燥させ、

熱処理して着色剤の塩を酸化物に転化させ、ガラスの細孔構造を塞ぐことによりガラスを固結する。一般的に、ガラスの細孔構造が閉じられるときの着色剤の酸化状態を制御するために、固結は制御された雰囲気の中で行なわれる。

【0021】

【実施例】以下、図面に示す実施例を参照して本発明を詳細に説明する。

【0022】現在好ましい本発明の実施例による青色のフィルタガラスを調製する特別な実施例を以下に示す。

【0023】多数のガラス板試料を、選択した着色剤の組合せにより含浸するために調製した。これらの試料は、上述した米国特許第2,215,039号および同第2,286,275号により製造した多孔性96%シリカガラスから形成した。各々の試料は、2.5 mm×2.5 mmの正方形であり、厚さが1.1 mmであった。有機汚染物は、これらのガラスが呈する色および/または同種性を妨害し得るので、予め試料を約1時間に亘り空気中で650℃まで加熱していかなる汚染物も除去した。

【0024】硝酸コバルト、硝酸アルミニウム、および硝酸カルシウムの0.1 Nの硝酸溶液を調製し、使用前に15分以上に亘り放置した。この溶液は、モル濃度で、約0.17MのCo(NO₃)₃、約0.13MのAl(NO₃)₃、および約0.25MのCa(NO₃)₂の共ドーブ剤塩を含有していた。

【0025】この溶液による含浸のためにガラス板試料を選択した。完全に乾燥させてガラス細孔から全ての濯ぎ溶液を除去した後に、このガラス板試料を2分間に亘り硝酸塩溶液中に浸漬し、次いで取り出した。

【0026】浸漬後、含浸した試料を0.1 NのHNO₃の水溶液で、次いで脱イオン水で洗浄して、試料の表面から過剰の塩溶液を除去し、次いで、室温で乾燥させた。この工程により、含浸したガラスの固結の際の表面の失透、ひび割れ、または再沸騰（reboil）を生じ得る表面の塩の付着物を最小限にした。

【0027】管状炉内のガラスを乾燥流動空気の雰囲気中で加熱することにより、ガラスの細孔構造の固結を行なった。乾燥させた試料を最初に約100℃/時間の速度で850℃まで加熱し、850℃で1時間に亘り保持し、さらに100℃/時間の速度で1000℃まで加熱し、1000℃でもう1時間に亘り保持した。この加熱により、細孔構造およびその中味から分子結合水を除去した。最後に、この試料をさらに100℃/時間の速度で1200℃まで加熱し、1200℃で30分間に亘り保持し、細孔固結の工程を完了した。固結した試料を炉が自然に冷める速度で室温の近傍まで冷却した。

【0028】上述のように調製した試料の実験により、ガラスが透明な青色となったのが分かる。性質に関して、試料は、580 nm（黄緑）および650 nm（赤）の両方の波長での光透過率が比較的小さくかつ450 nm

(青)の波長での光透過率が大きいものと特徴付けることができる。

【0029】次に、実施例の試料のC. I. E. 色座標を求める量的な測定を行なった。A. C. ハーディーにより「Handbook of Colorimetry」(マサチューセッツ州、ケンブリッジ、Technology Press、(1936))に付記されたC. I. E. 三刺激三色表色系により、どの色試料の色特性もある色座標に特有に定義できる。この系の元で、光透過試料のxおよびy色座標は、色相と、標準光源により照らされたときの試料の視感透過率Ycとを決定するものであるが、これは色を定義するのに十分である。

【0030】実施例のガラス試料の色座標データを図面に示す。この図は、C. I. E. 色空間の青-紫領域における多数の試料のxおよびyの色相座標をプロットした色測色グラフである。このグラフは、以下に記載する他の多数のコバルト含浸色ガラスとともに実施例(グラフにおいて「1」と表記している)のxおよびyのデータをプロットしている。

【0031】このグラフにおいて、x色座標値をx軸に、y色座標値をy軸に示している。上述した実施例の*

*純粋な青色ガラスは、xおよびyの色座標が、それぞれ、0.2756および0.2750であり、視感透過率値Ycが53.7%であった。全ての値は、C. I. E. 標準光源Cを用いて測定したものである。

【0032】下記の表IおよびIIは、上述した実施例および多数の追加の着色96%シリカガラス試料の組成並びに測色データを列記している。いくつかのガラスは、本発明により純粋な青色に着色されているが、他のものは本発明の範囲に含まれない比較例である。

【0033】表に記載した試料の全ては、上述した実施例の方法にしたがって調製したものであるが、多孔性ガラスを含浸するのに用いた溶液中には、ドーピング塩の異なる組合せが含まれていた。全てのガラスのドーピングは、表Iに示すようなアルミニウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、および/またはカリウムの硝酸塩の共ドーパ剤を予め選択した濃度で含む0.1 NのHNO₃の硝酸コバルト水溶液を用いて行なった。各々の溶液において、全ての濃度はモル塩濃度として記載している。

【0034】

【表1】

表1-組成

| 試料番号 | Co(NO ₃) ₃ | Al(NO ₃) ₃ | Ca(NO ₃) ₂ | Ba(NO ₃) ₂ | Sr(NO ₃) ₂ | KNO ₃ |
|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| 1 | 0.17 M | 0.13 M | 0.25 M | | | |
| 2 | 0.17 M | 0.13 M | 0.5 M | | | |
| 3 | 0.17 M | 0.27 M | 0.25 M | | | |
| 4 | 0.17 M | 0.27 M | 0.5 M | | | |
| 5 | 0.17 M | 0.13 M | | | | 0.25 M |
| 6 | 0.17 M | 0.13 M | | | 0.25 M | |
| 7 | 0.17 M | 0.13 M | | 0.25 M | | |
| 8 | 0.085 M | 0.065 M | 0.13 M | | | |
| 9 | 0.034 M | 0.026 M | 0.05 M | | | |
| 10 | 0.17 M | 0.13 M | 0.25 M | | | |
| 11 | 0.085 M | 0.13 M | 0.25 M | | | |
| 12 | 0.034 M | 0.13 M | 0.25 M | | | |

比較例

| 試料番号 | Co(NO ₃) ₃ | Al(NO ₃) ₃ | Ca(NO ₃) ₂ | Ba(NO ₃) ₂ | Sr(NO ₃) ₂ | KNO ₃ |
|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| 13 | 0.17 M | | | | | |
| 14 | 0.17 M | | 0.25 M | | | |
| 15 | 0.17 M | | 0.5 M | | | |
| 16 | 0.17 M | 0.13 M | | | | |
| 17 | 0.17 M | 0.27 M | | | | |
| 18 | 0.17 M | | | | | 0.25 M |
| 19 | 0.17 M | | | | 0.25 M | |
| 20 | 0.17 M | | | 0.25 M | | |

【0035】上記表Iに記載した固結試料の測色結果を以下の表IIに示す。個々の試料について測定した表IIには、色座標xおよびy並びに視感透過率値Ycに関するC. I. E. 透過率データが記載されている。全てのデータは光源Cを用いて1mm厚の試料について測定したものである。また、選択した試料については、VarianCA

RY 210 分光測光記録器により記録した、450 nm (青)、580 nm (黄緑)、および650 nm (赤)の波長でのパーセント透過率(%T)値で表した透過率データも列記されている。

【0036】

【表2】

表II-光学特性

| 試料番号 | x | y | Y _c | %T | %T | %T |
|------|--------|--------|----------------|-------|-------|-------|
| | | | | 450nm | 580nm | 650nm |
| 1 | 0.2756 | 0.275 | 53.7 | 76.7 | 45.4 | 51.9 |
| 2 | 0.2753 | 0.276 | 51.1 | 71 | 40.5 | 43.8 |
| 3 | 0.275 | 0.2738 | 52.5 | 74.8 | 42.1 | 49.7 |
| 4 | 0.2721 | 0.2723 | 52.7 | 75.9 | 41.5 | 44.8 |
| 5 | 0.2801 | 0.2773 | 53.8 | 73.7 | 42.8 | 53.4 |
| 6 | 0.2717 | 0.2725 | 52.2 | 75.7 | 42.4 | 45 |
| 7 | 0.2769 | 0.2773 | 53.1 | 73.9 | 43.6 | 49.6 |
| 8 | 0.2938 | 0.2953 | 69.7 | | | |
| 9 | 0.3046 | 0.3071 | 82 | | | |
| 10 | 0.2737 | 0.2729 | 51.4 | | | |
| 11 | 0.2934 | 0.2977 | 71.4 | | | |
| 12 | 0.3038 | 0.3096 | 83.4 | | | |

比較例

| 試料番号 | x | y | Y _c | %T | %T | %T |
|------|--------|--------|----------------|-------|-------|-------|
| | | | | 450nm | 580nm | 650nm |
| 13 | 0.273 | 0.2615 | 42.9 | 53.1 | 49.8 | 78.5 |
| 14 | 0.285 | 0.2881 | 40.9 | 53.2 | 34.4 | 40 |
| 15 | 0.2885 | 0.2931 | 38 | 44.3 | 30.1 | 34.2 |
| 16 | 0.2833 | 0.2723 | 54.1 | 76.5 | 44.5 | 64 |
| 17 | 0.2812 | 0.267 | 51 | 75.4 | 42.2 | 63 |
| 18 | 0.285 | 0.2869 | 52.7 | 66.4 | 43.1 | 49.5 |
| 19 | 0.2822 | 0.2873 | 39.2 | 48.2 | 30.4 | 33.2 |
| 20 | 0.2945 | 0.3011 | 48.3 | 53.5 | 40.2 | 44.8 |

【0037】表IIに記載したほとんどのガラスの主な青色は、記載した試料において、青（450 nm）の透過率が比較的大きく、緑（580 nm）および赤（650 nm）の透過率が比較的小さいことにより、質的に分かる。一般的に、本発明の着色高シリカ含有ガラスは、1 mmの厚さにおいて、450 nmで少なくとも68%の光透過率を有するが、580 nmでは50%より小さく、650 nmでは55%より小さい光透過率を有する。

【0038】自動車用途並びにその関連用途に特に好ましい青色ガラスの色および透過率の必要条件は、表IIに記載したC. I. E. の測色特性に関して質的に定義できるものである。第一に、ガラスでは、1 mm厚の試料を通る光源Cの元で測定して、全体的な視感透過率値Y_cが約50-58%の範囲にあるべきである。約85%より大きい透過率では、効果的な光の吸収（フィルタリング）にとって色が薄すぎてしまい、一方、50%よりも小さい透過率では、慣例的に用いる光源からの光を多く吸収しすぎてしまう。

【0039】次に、ガラスは、C. I. E. 色空間の藤

色または桃色領域というよりもむしろ主に青色に設定するxおよびy色座標（光源Cの元）を有するべきである。観察によると、適切な青色の純度は、ガラスのy色座標値がC. I. E. 測色グラフの（x, y）で示して（0.2700, 0.2640）および（0.3050, 0.3100）を結ぶ「境界」線よりも上にある場合に、達成できることが分かる。

【0040】上記表IIから選択した代表的なガラスの色座標データをグラフにプロットしている。グラフの印は、表IおよびIIの試料番号に対応している。また、最良の青色の純度を有する色（線より上にある）と赤の成分が多い色との間の境界の位置を示す「境界」線（図においてAで示す）もグラフにプロットしてある。後者の色（すなわち、線より下にある）を示すガラスは、透過光において、より藤色、紫色または桃色に見える傾向にある。

【0041】これらの表に示した試料1、2、3および4の視覚実験により、これらのガラスが最も純粋な青色を有することが示された。これらのガラスは同時に、適

切な視感透過率および許容される色相の必要条件を満たしている。

【0042】試料1および4の色座標をグラフに示す。試料1は、試料2の半分しかCaのドーピングを必要としないにもかかわらず、ほぼ同一の色を有するので、特に好ましい組成である。ある用途において、最小量の効果的なドーブ剤を用いて、固結着色ガラスの軟化点および歪点を低下させないことが望ましい。

【0043】表1に示した試料13、16および17には、カルシウムまたは他の色を釣り合わせるドーブ剤がまったく含まれていない。この結果、グラフの試料16および17の位置から分かるように、これらのガラスは、650 nm (赤)の透過率が大きく、所望の色の境界線を記す線Aよりもかなり下にある。

【0044】試料13、14および15にはアルミニウムがまったく含まれていない。このように、試料14および15は許容される色を示しているけれども、3つの試料全てにおいて、視感透過率値が小さく、すなわち、所望の最小の50%より小さい。

【0045】表の追加の実施例は、他の色を釣り合わせる共ドーブ剤を用いて、これらのドーピングしたガラス中の八面体コバルトに寄与し得る藤色/桃色を最小限にすることを示している。試料5、6および7から分かるように、K、SrおよびBaの硝酸塩を使用することは、明らかに、硝酸カルシウム溶液中のモル比と同等のモル比で使用した場合に赤の透過率を減少させることに効果的である。バリウムを含有する、グラフにプロットした試料7が代表的なものである。

【0046】これらの代替系のアルミニウム共ドーブ剤は、視感透過率をコントロールする重要な要因である。試料18、19および20には、アルミニウム共ドーブ剤はまったく含まれておらず、したがって、試料19および20では、視感透過率が試料5-7よりも著しく小さい。試料5-7のガラスは、Alおよびアルカリ金属/アルキリ土類金属のドーピングにおいて、Caを添加した試料1と同等であり、透過率も似ている。アルカリ土類は、赤色を低減させるのにカリウムよりも効果的であるように思われ、したがって、好ましい。二価のZnを硝酸塩共ドーブ剤として添加するのは、この目的にはほとんど効果がなくことが分かった。

【0047】ある照明用途にとって、表に示した透過試料の多くに使用した0.17モル濃度のCo溶液では色を強めすぎるかもしれない。しかしながら、試料8および9のように、単にドーブ剤混合物を希釈して、カルシウムおよびアルミニウム並びにCoの濃度を低減させることにより、赤の透過率を抑制する能力が妨げられ、明るい藤色となった。グラフに示した試料9は代表的なもので

ある。この理由のために、CaおよびAlの濃度を固定する一方で、所望の色の彩度に必要だけCoの濃度を減少すると、グラフの試料11および12に示すように、最も純粋な明るい青色が得られる。

【0048】ドーピング溶液中のある最小限の濃度の選択した硝酸塩が、これらの高シリカ含有ガラスの十分な彩度の所望の青色を生じるのに必要である。実施例の使用した種類の多孔性ガラスに関して、これらの最小量は、約0.01MのCo(NO₃)₃、0.1 MのAl(NO₃)₃、およびCa(NO₃)₂と、Sr(NO₃)₂と、Ba(NO₃)₂と、KNO₃とからなる群より選択される0.2 Mの硝酸塩である。最適なガラス品質のためには、これらの溶液中の色強度および硝酸塩の比率は、各々硝酸コバルト1モルに関して、約0.8-10モル、より好ましくは0.8-2モルの硝酸アルミニウム、および1-20モル、より好ましくは1-3モルの、カルシウムと、バリウムと、ストロンチウムと、カリウムとの硝酸塩の合計を提供するように選択される。

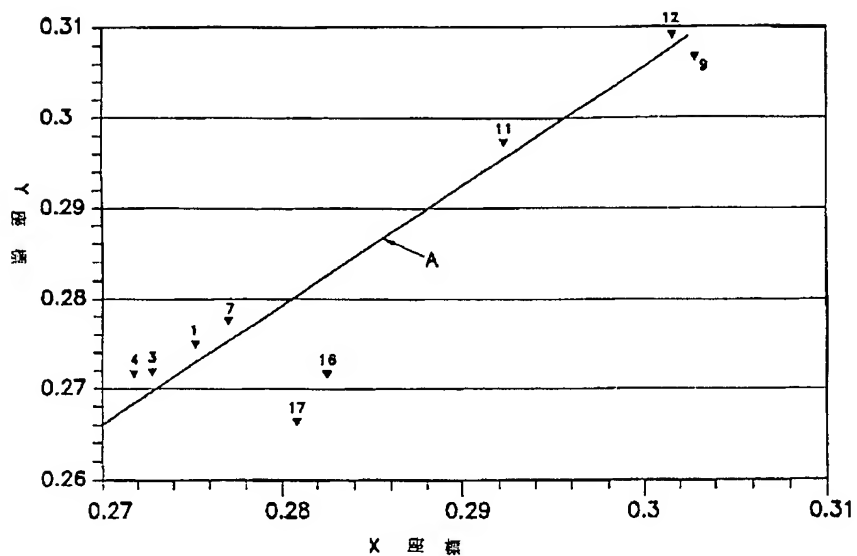
【0049】本発明にしたがって処理できるこれらの他の透明多孔性ケイ酸塩ガラスに適応できる、透明ガラス中の選択したドーブ剤の対応する最小の酸化物濃度は、少なくとも約0.014% (140 ppm)のCo₂O₃、0.1%のAl₂O₃、および0.4%のCaOとSrOとBaOとK₂Oとからなる群より選択される酸化物の合計である。固結したケイ酸塩ガラス内に所望の視感透過率および純粋な色を達成するドーブ剤の濃度範囲は、酸化物基準の重量パーセントで分析して、約0.014-0.24%のCo₂O₃、0.1-0.3%のAl₂O₃、および0.4-1%のCaOとSrOとBaOとK₂Oとからなる群より選択される酸化物の合計、最も好ましくはCaOである。これらのドーブ剤濃度によって好ましい高シリカ含有ガラスは、少なくとも95重量%のシリカを含有する。

【0050】これらのガラス中のコバルト、アルミニウム、およびカルシウムのドーブ剤の組合せを使用することは、多くの理由により特に好ましい。第一に、同一レベルの効果を達成するのに、ストロンチウムまたはバリウムの硝酸塩を用いた場合よりも、少量しか(重量基準で)硝酸カルシウムを必要としない。カルシウムを添加したガラスはまた、おそらく使用するカリウム塩の移行する傾向が強いために、カリウムを添加したガラスよりも、乾燥および焼成後に亀裂が生じる傾向が少なかった。さらに、カルシウム塩は、ストロンチウムまたはバリウムのいずれの塩よりも一般的に安い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の範囲に含まれるガラス並びに含まれないガラスの色座標を示すグラフ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 シェリル リン ハルトマン
 アメリカ合衆国 ウェストバージニア州
 25401 ダッチーズ エステート ヨーク
 アヴェニュー 6108

(72)発明者 クリスティーン クールター ウォルコッ
 ト
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14845
 ホースヘッズ チェンバーズ ロード
 42